

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-153731

(43)Date of publication of application : 01.07.1991

(51)Int.Cl.

C08G 63/85

C08G 63/78

(21)Application number : 01-294400

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 13.11.1989

(72)Inventor : TAMURA MICHIO
HAMADA SUSUMU
OGAWA TATSURO

(54) PRODUCTION OF POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the title high quality polymer within a shortened reaction time while preventing the inactivation and insolubilization of an organotitanium compound catalyst by adding a hindered phenolic compound as a stabilizer to a solution of the catalyst.

CONSTITUTION: A process for producing a polybutylene terephthalate by using terephthalic acid or its derivative and 1,4-butanediol as the principal materials, wherein a hindered phenolic compound, e.g. pentaerythritol tetrakis[3-(3,5-di-*t*-butyl-4hydroxyphenyl)propionate], is added to a solution of an organotitanium compound used as a reaction catalyst. The stability of the catalyst solution can be markedly improved, and a large amount of the solution can be prepared at once. The organotitanium compound catalyst can be prevented from being inactivated and insolubilized by hydrolysis, so that the reaction time can be shortened and the quality of the formed polymer can be markedly improved in the production of the title polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by Cross Language Inc. So the translation may not reflect the original precisely.
2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
3. The drawings and tables are not translated.

[Claims for the Patent]

[claim 1]

If polybutylene terephthalates are produced as the raw materials which are main in terephthalic acid or the derivative and 1,4- butanediol, it is done case, it is production method of polybutylene terephthalate system polymer including what the organotitanium compound solution which hindered phenol system chemical agent is added as organotitanium compound solution to use as catalyst, and was kept is used as.

[Detailed Description of the Invention]

[a field of industrial application]

As for the present invention, a manufacturing process of polybutylene terephthalate system polymer (PBT is said as follows) relates to a stabilization method of an organotitanium compound catalyst solution in PBT production particularly.

[prior art]

It is well-known to use organotitanium compound as catalyst at the time of PBT production. However, the organotitanium compound is easy to absorb moisture, there was a problem because of this organotitanium compound caused hydrolysis, and to decrease catalytic activity remarkably. Besides, this deactivated organotitanium compound catalytic substance does insoluble heterogenization in polymer, when it was remarkable, it was with a cause to bring strength spot - deterioration of strength for molded form or a thread.

In contrast, when, even more particularly, (Japanese Patent Application No. 63-111821) that what many problems to be based on hydrolysis of organotitanium compound catalyst in reaction system can solve at one sweep is found, and was suggested dissolves organotitanium compound in suitable solvent as a result of investigation by people of present invention, and a catalyst solution is prepared when a this application person uses hindered phenol system chemical agent together for organotitanium compound catalyst to suffer from earlier, that what hindered phenol system chemical agent is added to as stabilizer is extremely effective is found, the present invention was reached.

[a problem to be solved by the invention]

As for the problem of the present invention, extension of reduction of preparation frequency of a catalyst solution and safekeeping period when it is kept is to plan promotion of efficiency of catalyst solution preparation in production of PBT by preventing deactivation / insolubilization based on hydrolysis of a catalytic substance when an organotitanium compound catalyst solution is prepared.

[a means for solving problem]

If the problem of the present invention produces polybutylene terephthalate as the material which is main in terephthalic acid or the derivative and 1,4- butanediol, it is done in case, it can be solved by manufacturing method of polybutylene terephthalate system polymer including what the organotitanium compound solution which hindered phenol system chemical agent is added as organotitanium compound solution to use as catalyst, and was kept is used as.

Constitution of the present invention is explained concretely as follows.

It is for an essential part of the present invention to add a hindered phenol system compound as stabilizer by the end of solution of an organotitanium compound catalytic substance when PBT is produced. Thus, or organotitanium compound, a hindered phenol system compound and a person of suitable solvent 3 were mixed, and, in a preparation of an organotitanium compound catalyst solution, heat was dissolved or after heat dissolved organotitanium compound with solvent suitable beforehand, it makes hindered phenol system chemical agent is added, and dissolve.

In doing so, for example, for organotitanium compound, it is methyl ester of titanilic acid, tetra-n- propyl ester, tetraisopropylester, tetra-n- butyl ester, tetraisobutyl ester, tetra- tert - butyl ester, cyclo hexyl phthalate, phenyl ester, benzyl ester, tolyl ester or these alkyl mixed ester. Among these, tetra-n- propyl ester,

tetraisopropylester of titanate acid in particular, tetra-n-butyl ester are preferred. In addition, these organotitanium compound puts kind or more than two kinds together, and it can be used.

In addition, preferably organotitanium compound quantity in a catalyst solution is 5-30 % by weight.

On the other hand, for the hindered phenol system compound which is stabilizer of the organotitanium compound, it is the chemical agent which, for example, is presented in equation described below [I] - [V].

But X is 1-4 integers, R₁, alkyl group, R₂ of carbon number 1-20

It is shown to that を.

2,6-di-t-butyl Para cresol, three - (3,5-di-t-butyl -4 - hydroxyphenyl) propionic acid, [3- (3,5-di-t-butyl -4 - hydroxyphenyl) pentaerythrityl - tetrakis propionate], 1,6- [3- (3,5-di-t-butyl -4 - hydroxyphenyl) hexanediol - screw propionate], octadecyl -3 - (3,5-di-t-butyl -4 - hydroxyphenyl) propionate, 1,3,5- 2,4,6-trimethyl - tris (3,5-di-t-butyl -4 - hydroxybenzyl) benzene, [3- (3-t-butyl -5 - carbonyl -4 - hydroxyphenyl) triethylene glycol - bis propionate] are given to be concrete, but [3- (3,5-di-t-butyl -4 - hydroxyphenyl) pentaerythrityl - tetrakis propionate], 1,6- [3- (3,5-di-t-butyl -4 - hydroxyphenyl) hexanediol - bis propionate] are the particularly most preferred. As for one kind of these hindered phenol system compound or more than two kinds can be used together.

In addition, preferably quantity of addition of a hindered phenol system compound depends more than 0.01 % by weight as against the organotitanium compound, and preferably it is higher than 0.1 % by weight. A chilling effect of deactivation / the insolubilization which is based on hydrolysis of organotitanium compound in the whole catalyst solution if with a less quantity of hindered phenol system compound 0.01 than % by weight is insufficient. In addition, about 10-50 % by weight dimension is desirable when the upper limit of the compound considers function as oxidation inhibitor of a generation polymer as well as a work as stabilizer of an organotitanium compound catalytic substance.

For example, for solvent, organic solvent such as ethylene glycol, 1,4- butanediol is preferable, and most preferred solvent 1,4- are butanediol among these.

In addition, preferably 80-120 degrees Celsius depend on the organotitanium compound and a heating temperature when it makes dissolve a hindered phenol system compound in solvent, and preferably it is 100-110 degrees Celsius. If a heating temperature is lower than 80 degrees Celsius, extended period is needed for the dissolution, and it is lifted than 120 degrees Celsius, and solubility of hindered phenol system chemical agent does not change almost either.

In addition, as necessary, for example, the organotitanium compound catalytic substance can use monobutyl tin oxide, well-known organotin compound catalyst such as dibutyl tin oxide together.

In addition, in the present invention, esterification with terephthalic acid or dimethyl terephthalate and 1,4- butanediol or transesterification and polycondensation reaction are performed, but these reaction conditions is not limited particularly, well-known reaction conditions in PBT manufacture can be just adopted. Even more particularly, for example, in the range that does not lose many characteristic properties of PBT, isophthalic acid, dodecanedioic acid, adipic acid, trimellitic acid are used as an inter-polymerization ingredient, and, for example, various additive can use flattening agent, fluorescent whitening agent, stabilizer, UV absorber, fire retardant, antistat, crystal nucleus agent appropriately.

[an example]

An example is given as follows, and the present invention is explained concretely. In addition, among this examples, in the department, part by weight, % means % by weight.

Example 1

While 1,4- butanediol (the following, BG and an abbreviated designation), tetra-n-butyl titanate (the following, TBT and an abbreviated designation) and [3- (3,5-di-t-butyl -4 - hydroxyphenyl) pentaerythrityl - tetrakis propionates] (following, IR1010 and an abbreviated designation) are mixed at the ratio shown in table 1 in stability 200ml Erlenmeyer flask of a catalyst solution, and stirring, it was heated to 100-110 degrees Celsius on hot plate. After having dissolved IR1010 in 30 minutes, it is corked, and it is left unattended in room temperature and 温調条件 of 50 degrees

Celsius for a long term, daily variation of a catalyst solution was examined (empiric test No. 2 to 5, 7-11, 13-17). This result was shown to table 1. In addition, a case with the use of a catalyst solution of IR1010 nothing addition was shown to table 1 for empiric test No. 1, 6 and 12 for comparison.

It is prepared with production TPA1132 region, BG767 region and empiric test No. 2, 5, 11, 17 of PBT, 0.675 parts catalyst solutions (TBT conversion) left unattended for three months are taught reactor accompanied by rectifying column, reactor is substituted for in N₂ gas, while rising from 180 degrees Celsius to 230 degrees Celsius slowly, went ahead through esterification reaction, and removal did aqua and tetrahydrofuran to produce via rectifying column.

When it was applied to transference, esterification reaction, 0.75 parts similar catalyst solutions are added in autoclave in provided reaction product, it can be written for 40 from normal pressure to lower than 1mmHg, and it is done in reduced pressure slowly, it rises to 247 degrees Celsius at the same time, polycondensation reaction was succeeded in getting to code torque arrival in lower than 247 degrees Celsius 1mmHg.

Esterification length of time of this case and polymerization length of time examined color tone (L, b) of a generation polymer, COOH radical (eq/106g) and solution haze (%) which mainly reflected insoluble heterogenization of a catalytic metal again (empiric test No. 18-21). The result was shown to table 2.

In addition, it is prepared with empiric test No. 1 for comparison, a case with the use of a catalyst solution of IR1010 nothing addition left for three months was shown to table 2 for test No. 22.

As is apparent from these results, effect of hindered phenol system chemical agent added as stabilizer of an organotitanium catalyst solution is recognized about reactivity improvement, polymer quality conspicuously.

Example 2

A catalyst solution is prepared in much the same way as example 1, empiric test No. 2 except that a hindered phenol system compound shown in table 3 was used in example 1, empiric test No. 2 in substitution for IR1010, the daily variation was shown to table 3 with the investigation, daily variation of a catalyst solution (example 1, empiric test No. 1) of hindered phenol system chemical agent nothing addition.

Among these catalyst solutions, an illegally parked article is used next for one month, PBT was produced in each example 1, a condition in much the same way as empiric test No. 2. At time with the use of a hindered phenol system compound, esterification, polymerization reaction characteristics and polymer quality did not have any problem together at all.

[an effect of the invention]

A present invention method adds a hindered phenol system compound as stabilizer by the end of solution of an organotitanium compound catalytic substance when PBT is produced, extremely remarkable effect is played in the following industry by this.

(1) Stability of an organotitanium compound catalyst solution improves remarkably, because large quantities were able to prepare at a time, preparation frequency of a catalyst solution decreased to about 1/30 of before. In addition, most of the safekeeping periods when a catalyst solution is kept get possible to be extended without any restriction.

(2) Deactivation / insolubilization based on hydrolysis of an organotitanium compound catalytic substance can be prevented beforehand, because of this quality of a generation polymer largely improves with abbreviation of discrimination time in manufacture of PBT.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2987853号

(45) 発行日 平成11年(1999)12月6日

(24) 登録日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 G 63/85

識別記号

F I
C 0 8 G 63/85

請求項の数1(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平1-294400

(22) 出願日 平成1年(1989)11月13日

(65) 公開番号 特開平3-153731

(43) 公開日 平成3年(1991)7月1日

審査請求日 平成8年(1996)4月4日

(73) 特許権者 999999999

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 田村 道夫

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 浜田 進

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 小川 龍郎

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ株式会社愛媛工場内

審査官 大熊 幸治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリブチレンテレフタレート系重合体の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テレフタル酸またはその誘導体と、1,4-ブタンジオールを主たる原料としてポリブチレンテレフタレートを製造するに際し、反応触媒として用いる有機チタン化合物溶液として、ヒンダードフェノール系化合物を添加して保管した有機チタン化合物溶液を用いることを特徴とするポリブチレンテレフタレート系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明はポリブチレンテレフタレート系重合体（以下、PBTという）の製造法、特にPBT製造における有機チタン化合物触媒溶液の安定化方法に関するものである。

〔従来技術〕

PBT製造時の反応触媒として有機チタン化合物を用い

ることは周知である。ところが、その有機チタン化合物は吸湿し易く、このため有機チタン化合物が加水分解を起して触媒活性を著しく低下させるという問題があった。しかもこの失活した有機チタン化合物触媒は、重合体中で不溶異物化し、それが著しい場合には成形物または糸に対して強度斑ないし強度低下をもたらす等の原因ともなっていた。

これに対して、本出願人は先にかかる有機チタン化合物触媒に対してヒンダードフェノール系化合物を併用すると、反応系での有機チタン化合物触媒の加水分解にもとづく諸問題が一举に解決できることを見出し提案した（特願昭63-111821号）が、さらに本発明者らによる研究の結果、有機チタン化合物を適当な溶剤に溶解して触媒溶液を調製する際にも、安定剤としてヒンダードフェノール系化合物を加えることが極めて有効であることを

見出し、本発明に至ったのである。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の課題は、PBTの製造において、有機チタン化合物触媒溶液を調製する際の触媒の加水分解にもとづく失活・不溶化を防止することにより、触媒溶液の調製頻度の減少およびそれを保管する際の保管期間の延長など、触媒溶液調製の効率化を図ることにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の上記課題は、テレフタル酸またはその誘導体と、1,4-ブタンジオールを主たる原料としてポリブチレンテレフタレートを製造するに際し、反応触媒として用いる有機チタン化合物溶液として、ヒンダードフェノール系化合物を添加して保管した有機チタン化合物溶液を用いることを特徴とするポリブチレンテレフタレート系重合体の製造法によって解決することができる。

以下、本発明の構成を具体的に説明する。

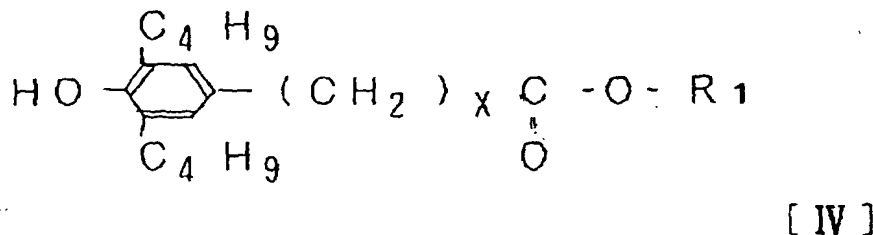
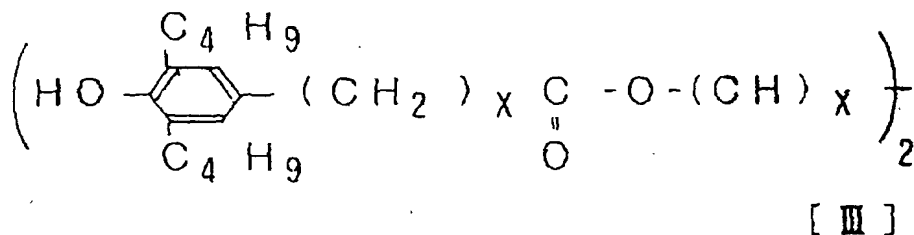
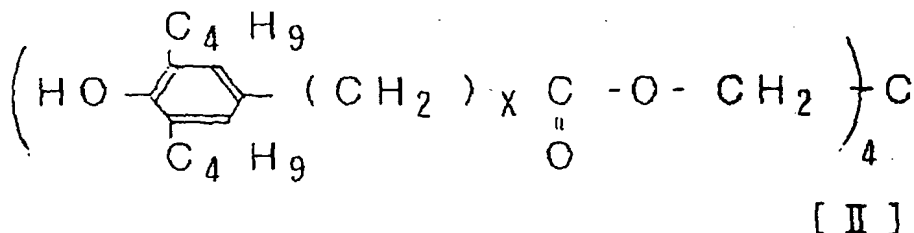
本発明の要部は、PBTを製造する際の有機チタン化合物触媒の溶液中に、安定剤としてヒンダードフェノール系化合物を添加することである。従って、有機チタン化合物触媒溶液の調製に当っては、有機チタン化合物、ヒ

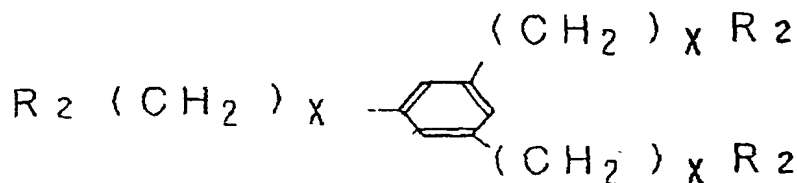
ンダードフェノール系化合物および適当な溶剤3者を混合して加熱溶解するか、あるいは有機チタン化合物を予め適当な溶剤と共に加熱溶解した後、ヒンダードフェノール系化合物を添加して溶解させる。

この際、有機チタン化合物としては、例えばチタン酸のメチルエステル、テトラ-*n*-プロピルエステル、テトライソプロピルエステル、テトラ-*n*-ブチルエステル、テトライソブチルエステル、テトラ-*tert*-ブチルエステル、シクロヘキシルエステル、フェニルエステル、ベンジルエステル、トリルエステル、あるいはこれらのアルキル混合エステル等である。これらのうち、特にチタン酸のテトラ-*n*-プロピルエステル、テトライソプロピルエステル、テトラ-*n*-ブチルエステルが好適である。またこれらの有機チタン化合物は、一種もしくは二種以上を組み合わせる用いることができる。

また、触媒溶液中の有機チタン化合物量は、好ましくは5～30重量%である。

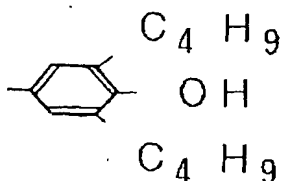
一方、上記有機チタン化合物の安定剤であるヒンダードフェノール系化合物としては、例えば下記式〔I〕～〔V〕で表される化合物である。





[V]

ただし、Xは1～4の整数であり、R₁は炭素数1～20のアルキル基、R₂は



を示す。

具体的には、2,6-ジ-*t*-ブチルパラクレゾール、3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などが挙げられるが、特にペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などが最も好適である。これらのヒンダードフェノール系化合物は一種もしくは二種以上を併用することができる。

また該ヒンダードフェノール系化合物の添加量は、上記有機チタン化合物に対して好ましくは0.01重量%以上、より好ましくは0.1重量%以上である。ヒンダードフェノール系化合物量が0.01重量%より少ないと触媒溶液中での有機チタン化合物の加水分解にもとづく失活・不溶化の抑制効果が不充分である。また該化合物の上限は有機チタン化合物触媒の安定剤としての働きのみならず、生成ポリマの酸化防止剤としての働きを考慮すると、約10～50重量%程度が望ましい。

溶剤としては、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオールなどのような有機溶剤が好ましく、これらのうち最も好ましい溶剤は1,4-ブタンジオールである。

また上記有機チタン化合物およびヒンダードフェノール

ル系化合物を溶剤に溶解させる際の加熱温度は、好ましくは80～120℃、より好ましくは100～110℃である。加熱温度が80℃より低いと、溶解に長時間を要するし、120℃より高くしてもヒンダードフェノール系化合物の溶解性は殆ど変らない。

なお、前記有機チタン化合物触媒には、必要に応じて例えばモノブチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドのような公知の有機スズ化合物触媒を併用することができる。

また本発明においては、テレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルと、1,4-ブタンジオール等との、エステル化またはエステル交換反応および重縮合反応を行なうが、これらの反応条件は特に制限されるものではなく、PBT製造における公知の反応条件がそのまま採用できる。さらにPBTの諸特性を損なわない範囲内において、共重成分として、例えばイソフタル酸、ドデカンジオン酸、アジピン酸、トリメリット酸などを用いたり、各種の添加剤、例えば艶消剤、蛍光増白剤、安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、結晶核剤などを適宜用いることもできる。

[実施例]

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、本例中、部は重量部、%は重量%を意味する。

実施例1

触媒溶液の安定性

200ml三角フラスコに1,4-ブタンジオール（以下、BGと略称）、テトラ-*n*-ブチルチタネート（以下、TBTと略称）およびペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]（以下、IR1010と略称）を第1表に示す比率で混合攪拌しながら、ホットプレート上で100～110℃まで加熱した。30分間でIR1010を溶解した後、栓をして室温および50℃の温調条件で長期間放置し、触媒溶液の経日変化を調べた（実験No. 2～5, 7～11, 13～17）。この結果を第1表に示した。なお、比較のためIR1010無添加の触媒溶液を用いた場合を実験No. 1, 6および12として第1表に示した。

PBTの製造

TPA1132部、BG767部と、上記実験No. 2, 5, 11, 17で調製し、3ヶ月間放置した触媒溶液0.675部（TBT換算）を、精留塔の付いた反応器に仕込み、反応器内をN₂ガスで置換し、180℃から230℃まで徐々に昇温しながらエステル

化反応を進め、生成する水とテトラヒドロフランを精留塔を経由して留去した。

得られた反応生成物をオートクレーブに移し、エステル化反応に用いたものと同様の触媒溶液0.75部を添加し、常圧から1mmHg以下まで40分かけて徐々に減圧にし、同時に247℃まで昇温し、247℃1mmHg以下で規定トルク到達まで重縮合反応せしめた。

この際のエステル化時間および重合時間、また生成ポリマの色調 (L, b)、COOH基 (eq/10⁶g) および主として

触媒金属の不溶異物化を反映する溶液ヘイズ (%) を調べた (実験No. 18~21)。その結果を第2表に示した。

なお、比較のため実験No. 1で調製し、3ヶ月間放置したIR1010無添加の触媒溶液を用いた場合を実験No. 22として第2表に示した。

これらの結果から明らかなように、反応性向上、ポリマ品質に関して、有機チタン触媒溶液の安定剤として添加したヒンダードフェノール系化合物の効果は顕著に認められる。

第1表

| 実験No. | BG (%) | TBT (%) | IR1010 (%) | 経日変化 |
|-------|-----------|------------|---------------|-----------|
| 1 | 90 | 10 | 0 | 1ヶ月で析出物発生 |
| 2 | 89.99 | 10 | 0.01 | 1年間変化なし |
| 3 | 89.9 | 10 | 0.1 | 同上 |
| 4 | 89.0 | 10 | 1.0 | 同上 |
| 5 | 85.0 | 10 | 5.0 | 同上 |
| 6 | 80 | 20 | 0 | 1ヶ月で析出物発生 |
| 7 | 79.99 | 20 | 0.01 | 1年間変化なし |
| 8 | 79.9 | 20 | 0.1 | 同上 |
| 9 | 79.0 | 20 | 1.0 | 同上 |
| 10 | 75.0 | 20 | 5.0 | 同上 |
| 11 | 70.0 | 20 | 10.0 | 同上 |
| 12 | 70 | 30 | 0 | 1ヶ月で析出物発生 |
| 13 | 69.99 | 30 | 0.01 | 1年間変化なし |
| 14 | 69.9 | 30 | 0.1 | 同上 |
| 15 | 65.0 | 30 | 5.0 | 同上 |
| 16 | 60.0 | 30 | 10.0 | 同上 |
| 17 | 50.0 | 30 | 20.0 | 同上 |

第2表

| 実験No. | 触媒溶液 | 反 応 性 | | ポリマ品質 | | | | | 備考 |
|-------|--------------|-------------------|---------------|-------|-----|-------------------------------|------------|-----|----|
| | | エステル化 時間 (H:M) | 重合時間 (H:M) | 色調 | | COOH (eq/10 ⁶) | ヘイズ (%) | | |
| | | | | L | b | | | | |
| 18 | 実験No. 2の調製品 | 3:42 | 2:35 | 82.5 | 8.1 | 28.3 | 10 | | |
| 19 | 実験No. 5の調製品 | 3:36 | 2:40 | 82.3 | 8.2 | 24.5 | 9 | | |
| 20 | 実験No. 11の調製品 | 3:35 | 2:35 | 82.6 | 7.9 | 24.2 | 11 | | |
| 21 | 実験No. 17の調製品 | 3:33 | 2:27 | 83.2 | 7.8 | 23.7 | 12 | | |
| 22 | 実験No. 1の調製品 | 3:57 | 3:15 | 82.0 | 8.2 | 31.2 | 19 | 比較品 | |

実施例2

実施例1, 実験No. 2において、IR1010の代わりに第3表に示すヒンダードフェノール系化合物を用いた以外は、実施例1, 実験No. 2と全く同様に触媒溶液を調製し、その経日変化を調べ、ヒンダードフェノール系化合物無添加の触媒溶液（実施例1, 実験No. 1）の経日変化とともに第3表に示した。

次に、これらの触媒溶液のうち、1ヶ月間放置品を用い、各々実施例1, 実験No. 2と全く同様の条件でPBTを製造した。ヒンダードフェノール系化合物を用いたときは、エステル化、重合反応性およびポリマー品質ともに全く問題なかった。

第3表

| 実験No. | ヒンダードフェノール系 化合物の種類 | 経日変化 |
|-------|-----------------------|-----------|
| 1 | A | 1年間変化なし |
| 2 | B | 同上 |
| 3 | C | 同上 |
| 4 | 無添加 | 1ヶ月で析出物発生 |

表中、A；オクタデシル-3-(3,5-ジ -t-ブチル -4-ヒドロ

キシフェニル) プロピオネート

B；N,N'- ヘキサメチレンビス(3,5- ジ -t-ブチル

-4-ヒドロキシ -ヒドロシンナマミド)

C；1,6-ヘキサジオール -ビス[3-(3,5-ジ -t-ブチ

ル -4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート

[発明の効果]

本発明方法は、PBTを製造する際の有機チタン化合物触媒の溶液中に、安定剤としてヒンダードフェノール系化合物を添加するものであり、これにより次のような工業上、極めて顕著な効果を奏する。

(1) 有機チタン化合物触媒溶液の安定性が著しく向上し、一度に大量に調製することが可能になったため、触

媒溶液の調製頻度が従来の約1/30に減少した。また触媒溶液を保管する際の保管期間を殆ど無制限に延長することが可能となる。

(2) 有機チタン化合物触媒の加水分解にもとづく失活・不溶化が未然に防止でき、このためPBTの製造においては反応時間の短縮と共に、生成ポリマの品質が大幅に向上する。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭51-34989 (J P, A)
特開 昭51-24696 (J P, A)
特開 昭51-24695 (J P, A)

(58)調査した分野(Int. Cl.⁶, D B名)
C08G 63/00 - 63/91

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.